

KIRMIZI ÇAMURDAN DEMİR(II) SÜLFAT ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ÜRETİMİ

Nihat TINKILIÇ*, Emin ERDEM**

*Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun

**Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Denizli

ÖZET

Boksitten alüminyum üretiminde atık madde olarak ele geçen kırmızı çamur bünyesinde Fe, Al, Na, V ve Ti gibi kıymetli maddeler bulundurulur. Bu çalışmada, sülfürik asit kullanılarak 170 °C 'de 3 saat süreyle çözünürleştirilen kırmızı çamur içindeki demir, uygulanan analitik işlemler sonucu % 86 verimle $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şeklinde ayrıldı. Demir oranı düşük (%38,57 Fe_2O_3) olması sebebiyle pik demir üretimi için uygun olmayan kırmızı çamurun $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ üretiminde kullanılabilmesi sonucuna ulaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı çamur, Boksit, Demir(II)sülfat, Titan dioksit

PRODUCTION OF IRON(II) SULPHATE($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) FROM RED-MUD

ABSTRACT

The red-mud obtained during the production of aluminium from bauxite as a by-product contains valuable materials such as Fe, Al, Na,V, Ti etc. In this study, red-mud was dissolved with H_2SO_4 and converted to $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ by 86 % efficiency. The optimum converting conditions were found as heating for three hours at 170°C. The red-mud is not suitable for the production of pig iron because, it hasn't got enough iron contents(38.57 per cent Fe_2O_3). We concluded that, the red-mud can be used in production of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Key Words: Red-mud, Bauxite, Iron(II) sulphate, Titanium dioxide

1.GİRİŞ

Alüminyum üretiminde atık olarak ortaya çıkan kırmızı çamurun endüstriyel değerlendirilmesi; yol açtığı depolama ve çevre problemleri açısından son derece önemlidir. İçerdiği Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , V_2O_5 , TiO_2 ve nadir elementler gibi değerli bileşenler bakımından ikinci bir hammadde olarak kabul edilebilir (Patel, 1992).

Kırmızı çamur, Bayer Prosesi ile alüminyum eldesinde çözünürleştirme ve sinter-çözünürleştirme işlemleri sırasında ortaya çıkar. Boksitlerin çözünürleştirilmesiyle toplam alüminanın (Al_2O_3) % 76-93 kadarı sıvı faza geçer. Filizdeki silis, sodyum

alüminat çözeltisiyle reaksiyona girerek çeşitli bileşimlerdeki sodyum alüminyum silikatlar halinde katı faza geçer ve kırmızı çamurun esasını oluşturur. Boksitin diğer ana bileşenleri olan demir ve titan katı fazda kalırlar. Ayrıca galyum, vanadyum, fosfor, nikel, krom, magnezyum gibi safsızlıklar da boksit atığı olan kırmızı çamurda bulunurlar (Patel, 1992 ve Zambo, 1979).

Alüminyum üretiminde önde gelen ülkelerde kırmızı çamurun endüstriyel değerlendirilmesi konusunda çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Çamurun işlenmesi için çeşitli prosesler geliştirilmiş olmakla beraber pratik bir uygulama ortaya konulamamıştır. Proseslerin çoğu alüminyum endüstrisi ile ilgilidir,

ancak son yıllarda çeşitli endüstri dallarıyla ilgili yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır. Kırmızı çamurun yüksek fırın ve elektrik fırınlarında ergitilmesi sonucu pik demir veya ferrosilis üretilir. Yan ürün olarak ele geçen curuf çimento ve alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Ancak pik demir üretimi için ekonomik olmayan bu metotta Na_2O miktarının yüksekliği işletme problemlerine yol açmaktadır (Akyıl, 1983 ve Thakur, 1974).

Kırmızı çamur demir üretiminde katkı maddesi olarak, çimento üretiminde ise klinkerleşme sıcaklığını düşürücü bileşen olarak kullanılmaktadır. Ancak kullanılan miktarlar son derece sınırlıdır (Kumar, 1989). Son yıllarda kırmızı çamurda bulunan titan dioksitin geri kazanımı üzerinde bir takım araştırmalar yapılmış ancak ekonomik bir metot geliştirilememiştir (Maitra, 1994).

Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi, boksitten alüminyum üretimi için uygulanan tekniğe bağlı olarak değişmektedir. Kırmızı çamurun ana bileşenlerinden olan sodyum ve kalsiyum atık maddeye genellikle teknolojik işlemler sonucu geçerler (Akyıl, 1983).

Türkiye'de Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri boksitten alüminyum üretmekte ve önemli miktarda kırmızı çamur açığa çıkmaktadır. Bu çalışmada, kırmızı çamurdan sülfürik asitle çözünürleştirme ve analitik işlemler yoluyla $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ eldesi için optimum şartlar araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Denemelerde kullanılan kırmızı çamur Etibank Seydişehir Alüminyum Fabrikası'ndan alınmış olup, kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmektedir. Çözünürleştirme ve kristallendirme işlemleri için teknik H_2SO_4 , merck KSCN ve demir talaşı kullanıldı.

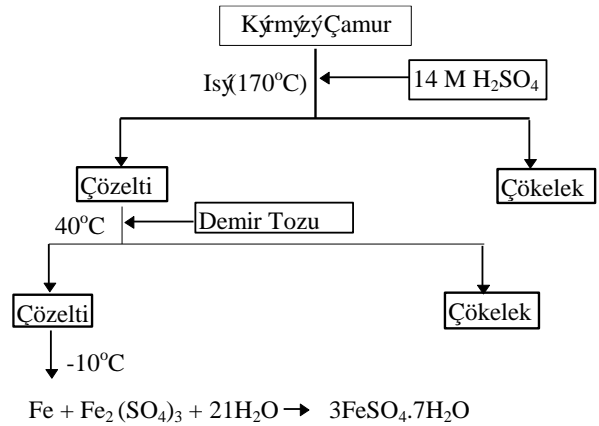
20 gr $105^\circ C$ 'de kurutulmuş kırmızı çamur örneği alındı. Üzerine 150 ml 14 M H_2SO_4 ilave edildi ve geri soğutucu altında üç saat süreyle kaynatılarak çözünürleştirildi, soğutuldu ve süzülde. Süzünüye 16 g hurda demir tozu ilave edildi; $40^\circ C$ 'yi geçmeyecek şekilde bir gün süreyle ısıtılarak demirin indirgenmesi sağlandı. Çözeltinin renginin koyu kahverengi olmasından Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye indirgenmesinin tamamlandığı anlaşıldı. Ayrıca kalitatif Fe^{3+} tayini yapılarak (az miktarda çözeltiye %10'luk KSCN çözeltisi damlatılarak) indirgenmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. Çözelti $-10^\circ C$ 'de buzdolabında bir gün süreyle

bekletilerek $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallerinin oluşması sağlandı. Soğuk su ile yıkanan kristaller açık havada kurutuldu. Akım şeması Şekil 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Seydişehir kırmızı çamurunun kimyasal bileşimi

Bileşen	Ağırlıkça yüzde
SiO_2	6,87
Fe_2O_3	38,57
Al_2O_3	17,00
TiO_2	5,08
CaO	2,22
Na_2O	10,26
V_2O_5	0,06
P_2O_5	0,17
S	0,08
Diğerleri	1,87

Aynı miktarda nümune alınarak 2, 3 ve 4 saat süreyle değişik sıcaklıklarda çözünürleştirme işlemleri yapıldı. Kantitatif demir tayinleri Zimmerman-Reinhard Metodu'na göre yapıldı (Gündüz, 1990). Demir analizi sonuçları X-ışınları floresans spektrofotometresi ile kontrol edildi.



Şekil 1. Kırmızı çamurdan demir(II)sülfat eldesi

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Aynı miktar numune ile $170^\circ C$ sıcaklıkta 2, 3, ve 4 saat süreyle gerçekleştirilen çözünürleştirme işlemleri sonucu demir II sülfat verimleri; 2 saatte % 81, 3 saatte % 86 ve 4 saatte % 87 olarak bulundu. Her ne kadar 4 saatlik çözünürleştirme sonrası en yüksek verim elde edilmiş ise de, optimum şartlar olarak 3 saatlik süre verilebilir.

Çözünürleştirme sonrası, Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye indirgenmesinin sağlanması, demir (II)sülfat kristallerinin yüksek bir verimle elde edilmesi için gereklidir. Eğer çözeltide Fe^{3+} ile birlikte titan varsa, titanın hidrolizi sırasında demir (III) tuzlarının hidrolizinden meydana gelen demir hidroksit, titanat asiti hidrojeninin kuvvetli absorpsiyonuyla birlikte sürüklenir (Şentürk,1983) ve verimin düşmesine sebep olur. Kırmızı çamurdan titan eldesi çalışmalarında hazırlanacak konsantrenin demirsiz olması gerekir.

Bu konsantreler belirli amaçlar için kullanılabilceği gibi metalik titan ve pigment titan dioksit elde edilmesinde de kullanılabilir. Metotlarda genel olarak, cevherler önce yüksek sıcaklıkta ön oksidasyona tabi tutulup sonra mevcut Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} ve metalik demire indirgenmesi sağlanır. Daha sonra titan sülfürik asit, hidro-klorik asit ve Fe^{3+} tuzları vasıtasıyla ortamdan çekilir (Şentürk, 1983).

Denemelerimizde titan değeri düşük buna karşılık demir miktarı yüksek olan çamur kullanıldığı dikkate alındığında pahalı metotların titan eldesi için uygulanması ekonomik olmayacaktır. Ancak atıktaki demirin sülfürik asitle çözünürleştirilerek ayrılması ekonomik olabilir.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, laboratuvar reaktifi, kırmızı boya (pigment) üretimi, dezenfektan, tarımda bazı zararlı bitkilerin temizlenmesi, Berlin Mavis ve mürekkep üretimi, küp boyaların indirgenmesi, deri ve yünlerin siyaha boyanması gibi geniş kullanım alanı bulunan değerli bir maddedir. Böylesine geniş kullanım alanı bulunan bu maddenin bir atık madde olan kırmızı çamurdan üretimi; çevre ve depolama problemlerininin kısmen de olsa azaltılmasına ve ülke ekonomisine katkıda bulunacaktır. Ayrıca demir harici kısmın rafine edilerek özellikle çimento sanayiinde değerlendirilmesi ve titanın ekonomik bir yöntemle geri kazanımı araştırılabilir.

4. KAYNAKLAR

Akyıl, H., 1983. Boksitler ve Kırmızı Çamurlar Üzerine Teknolojik Araştırmalar, Seydişehir

Gündüz, T., 1990, Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, 4. baskı, Bilge yayıncılık, Ankara.

Kumar, V., Nautiyal, B.D., Jha, A.K., 1989. Use of Neutralized Red-Mud in Concrete, *Indian Concrete Journal*, v. 63, p.505-507

Maitra, K. R., 1994. Recovery of TiO_2 -Red mud for Abatement of Pollution and for Conservation of Land and Mineral Resources, **Proceedings of the 123rd TMS Annual Meeting on Light Metals**, p.159-163, San Francisco

Patel, M., Padhi B.K., Vidyasagar P., Patnaik A.K., 1992. Extraction of Titanium Dioxide and Production of Building Bricks From Red Mud, *Research and Industry*, v.37, p.154-157

Şentürk H. B., 1983. Türkiyedeki Titanlı Demir Cevherlerinden Yararlanma Yollarının Araştırılması, Doktora Tezi, KTÜ Temel Bilimler Fakültesi, Trabzon.

Thakur R. S., Sant B. R., 1974. Utilization of Red-Mud, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 33, (8) p.408-416.

Zambo J., Molnar L., Sıklosi P., 1980. New Method for Complex Processing Iron Rich Bauxities, *Banyaszati es Kohaszati Lapok*, 113, (6) p.270-273.

Zambo J., 1979. Red-Mud: Its Properties, Handling, Storage and Utilization, ICSOBA, Kingston, Travaux (15) p.265-277, Zagrep.